

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
 - GRAY SCALE DOCUMENTS
-

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DOCKET NO.: 210016 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: OKI Kazuo et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HERewith
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/07874
INTERNATIONAL FILING DATE: November 9, 2000
FOR: PROCESS FOR PREPARING FINE ZEOLITE PARTICLES

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

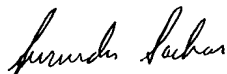
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	11-318604	09 November 1999
Japan	2000-197076	29 June 2000

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/07874.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

09/868897

日 本 国 特 許 庁

PCT/JPCO/07874

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09.11.00

EU

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

JP00/7874

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年11月 9日

REC'D 03 JAN 2001

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第318604号

WIPO PCT

出 願 人
Applicant (s):

花王株式会社

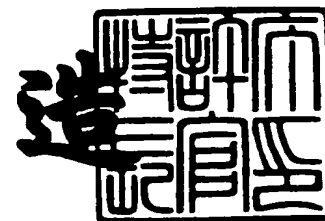
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年12月15日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3103477

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP99-1009

【提出日】 平成11年11月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 33/26

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 隠岐 一雄

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 細川 浩司

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 澤田 拓也

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 宮地 崇

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

 【氏名】 阪口 美喜夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095832

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 050739

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909457

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微粒子ゼオライトの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリカ源とアルミ源を反応させてゼオライトを製造するに際し、アルカリ土類金属を含有する化合物の存在下に反応を行う、微粒子ゼオライトの製造方法。

【請求項 2】 アルカリ土類金属が Ca および／または Mg であり、アルカリ土類金属を含有する化合物を $\text{MeO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ (Me は Ca および／または Mg) のモル比が $0.005 \sim 0.1$ となる量用いる請求項 1 記載の微粒子ゼオライトの製造方法。

【請求項 3】 微粒子ゼオライトの無水物の組成が、一般式 $x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{MeO}$ (ただし、 M はアルカリ金属、 Me はアルカリ土類金属を表し、 $x = 0.2 \sim 2$ 、 $y = 0.5 \sim 6$ 、 $z = 0.005 \sim 0.1$) である請求項 1 または 2 記載の微粒子ゼオライトの製造方法。

【請求項 4】 平均一次粒子径が $1.5 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ～ 3 いずれか記載の微粒子ゼオライトの製造方法。

【請求項 5】 カチオン交換速度が $150 \text{mg CaCO}_3 / \text{g}$ 以上である請求項 1 ～ 4 いずれか記載の微粒子ゼオライトの製造方法。

【請求項 6】 平均凝集粒径が $13 \mu\text{m}$ 以下でかつ平均一次粒子径と平均凝集粒径の積で表される分散パラメータが 7 以下である請求項 1 ～ 5 いずれか記載の微粒子ゼオライトの製造方法。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 いずれか記載の微粒子ゼオライトの製造方法により得られ得る微粒子ゼオライト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平均一次粒子径が微小で、カチオン交換能に優れる微粒子ゼオライトの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ゼオライトは、そのイオン交換能により、水軟化剤として洗剤用ビルダーに利用されている。そのイオン交換能はゼオライトの一次粒子径に大きく依存しており、一次粒子径の微小なゼオライトはイオン交換速度に優れるため、高い洗浄性能を発揮することが知られている。

【0003】

また、微粒子ゼオライトは衣類への沈着性が少ないことや、濁りが低減されるといった利点もあることが知られており、洗剤用ビルダーとして有益なものである。

【0004】

このような微粒子ゼオライトの製造方法としては、例えば特開昭60-127218号公報や特開昭62-275016号公報のようにアルミン酸ナトリウムと珪酸ナトリウムを混合しゼオライトを合成する際に、特定の仕込み組成や反応条件（温度、時間）下で合成を完結させる例が示されている。このようにして微細なゼオライトを合成する場合、原料仕込み組成や反応条件は限られた制約のもとで行われなければならない、生産性の低下などが問題となる。

【0005】

また特開昭60-118625号公報のようにサッカロースなどの可溶性炭化水素を添加することによってゼオライトの粒子径を微小化する報告があるが、本発明者がゼオライトの合成に適用したところ、上記のような可溶性炭化水素を添加しても一次粒子径の低減効果は認められなかった。

【0006】

一方、アルカリ土類金属はゼオライトのNaイオンと容易に置換されやすい元素であり、その働きはイオン交換性カチオンという点で、しばしばアルカリ金属と等価に扱われるケースが多い。特開昭55-116617号公報では、ゼオライトのナトリウムの一部をアルカリ土類金属で置換することにより、熱安定性を有する吸着剤としてゼオライトを利用することが開示されている。

【0007】

しかしながら、ゼオライトの合成時に意図的にアルカリ土類金属を添加し、水

軟化剤として優れるものを得るといった報告はなく、更にそれが一次粒子径の微小化に必要な必須元素であるといった報告はない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ゼオライトの合成をアルカリ土類金属を含有する化合物の存在下に行うことにより、平均一次粒子径が微小でカチオン交換速度が早く、かつ、平均凝集粒径が微小で分散性にも優れる結晶性アルミノ珪酸塩からなる微粒子ゼオライトの製造方法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の要旨は、(1) シリカ源とアルミ源を反応させてゼオライトを製造するに際し、アルカリ土類金属を含有する化合物の存在下に反応を行うことを特徴とする微粒子ゼオライトの製造方法、および(2) 前記製造方法により得られ得る微粒子ゼオライトに関する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の微粒子ゼオライトの製造方法はアルミ源とシリカ源を反応させる際にアルカリ土類金属を含有する化合物の存在下で行う。

【0011】

シリカ源とアルミ源は特に限定されるものではないが、反応の均一性や分散性の観点よりそれらの水性溶液が好ましい。例えばシリカ源としては市販の水ガラスが好適に用いられ、場合によっては水や苛性アルカリを加えることにより、モル比や濃度を調整したシリカ源とすることもできる。またアルミ源は特に限定されるものではないが、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、また、アルミン酸カリウムまたはアルミン酸ナトリウム等のアルミン酸アルカリ金属塩等が用いられ、このうち特に、反応の高さの点でアルミン酸ナトリウムが好適に用いられる。これらは必要に応じて苛性アルカリおよび水を用いて適宜のモル比および濃度に調整してアルミ源として用いられる。例えば、水酸化アルミニウムと水酸化ナトリウムを水中に混合後加熱溶解してアルミン酸ナトリウ

ム溶液を調整し、この溶液を水に攪拌しながら加え水性溶液としアルミ源とすることが出来る。またこのようなモル比および濃度調整は反応槽にあらかじめ水を導入して、これに高濃度のアルミン酸アルカリ金属塩水性溶液および苛性アルカリを加えることにより行うことも出来る。

【0012】

反応系に共存させるアルカリ土類金属を含有する化合物において、アルカリ土類金属としてはMg、Ca、Sr、Baなどが用いられ、このうちMg、Caが原料入手の簡便さやコストの点で好適に用いられる。これらは単独であっても、2種以上を混合して用いてもよい。これらはアルカリ土類金属の水酸化物、または炭酸塩、硫酸塩、塩化物、硝酸塩等のアルカリ土類金属塩として反応系に添加される。また、水性溶液として添加されることが反応の均一性等の点から好ましく、特にそれらの水溶性の塩を用いることが好ましく、Ca、Mgなどの塩化物水溶液が特に好適に用いられる。アルカリ土類金属の水酸化物やアルカリ土類金属塩は、シリカ源とアルミ源が反応している際に共存していれば良いが、特に水性溶液の状態ではシリカ源および／またはアルミ源にあらかじめ添加しておくことが好ましく、シリカ源に添加しておくことがより好ましい。そしてその後それらのシリカ源とアルミ源を混合し、ゼオライトの合成反応を行うことが好ましい。

【0013】

本発明では、ゼオライトの合成後にNaイオンとアルカリ土類金属イオンを置換させる方法と異なり、合成時にアルカリ土類金属をゼオライトの構造中に取り込ませることにより、ゼオライトのネットワークに作用することで、平均一次粒子径の微小なゼオライトが生成する。このような観点から、アルカリ土類金属と親和性の高いシリカ源とをあらかじめ共存させておいた方が良いわけである。また、アルカリ土類金属は反応初期及び／又は結晶化時に反応に関与することが望ましく、いったん結晶化が終了した後の添加では、本発明のような効果を有する微粒子ゼオライトは得られない。

【0014】

本発明の微粒子ゼオライトの製造方法によって得られる微粒子ゼオライトの無水物の組成は、一般式が $xM_2O \cdot ySiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot zMeO$ （ただし

、Mはアルカリ金属、Meはアルカリ土類金属を表し、 $x=0.2\sim 2$ 、 $y=0.5\sim 6$ 、 $z=0.005\sim 0.1$ であるのが好ましい。より好ましくは、上記組成中MがNa、Kであり、原料入手の簡便さやコストの点からNaが特に好ましい。MeはCaおよび/またはMgが好ましい。また、 $x=0.6\sim 1.3$ がより好ましい。 $y=0.9\sim 5$ がより好ましい。zは平均一次粒子径を微小化させる効果の点から0.005以上が好ましく、カチオン交換能、即ち、カチオン交換速度およびカチオン交換容量の点から0.1以下が好ましく、0.08以下が更に好ましい。また、より好ましくは0.01~0.03である。

【0015】

このような組成を有するゼオライトを得るには仕込み組成として、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が結晶構造の安定性の観点から、0.5以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。また、カチオン交換能の点から6以下が好ましく、4以下がより好ましく、2.5以下が特に好ましい。

【0016】

また、アルカリ金属を含有する化合物の仕込み組成としてアルカリ金属を酸化物で表すと $\text{M}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は通常0.2~8が好ましく、結晶化速度の観点から0.2以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。また収率の観点から8以下が好ましく、4以下がより好ましい。アルカリ金属は前記のようにシリカ源、アルミ源中に含有させてもよく、さらに別途用いてもよい。

【0017】

また、アルカリ土類金属を含有する化合物の仕込み組成としてアルカリ土類金属を酸化物で表すと $\text{MeO} / \text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は好ましくは0.005~0.1であり、平均一次粒子径の微小化効果の点から0.005以上が好ましく、0.01以上がより好ましい。またカチオン交換能の観点から0.1以下が好ましく、0.08以下がより好ましく、0.05以下が更に好ましく、0.03以下が特に好ましい。

【0018】

反応時の固形分濃度としては、前記のモル比となるように添加した原料のSi、M、Al、Meの各元素を全て酸化物に換算した重量を固形分量とみなし、全

含水スラリー量に対する固形分の濃度を反応時の固形分濃度とした場合、その濃度は生産性の観点から 10 重量%以上が好ましく、15 重量%以上がより好ましい。またスラリーの流動性の観点から 50 重量%以下が好ましく、40 重量%以下がより好ましい。

【0019】

反応はシリカ源、アルミ源、アルカリ土類金属を含有する化合物の水性溶液をそれぞれ別々の容器（アルカリ金属は、シリカ源および／またはアルミ源中に含まれている）に入れ、アルカリ土類金属を含有する化合物の水性溶液をシリカ源および／またはアルミ源に添加した後、シリカ源とアルミ源を混合する方法により好適に行われる。中でもシリカ源にアルカリ土類金属を含有する化合物の水性溶液を添加した後、それをアルミ源中に添加して、或いはアルミ源をそれに添加して反応させる方法が特に好ましい。また、それらシリカ源とアルミ源を混合する際、その添加に要する時間は、平均凝集粒径の微小化の点から好ましくは 1～50 分、より好ましくは 1～20 分である。

【0020】

本発明では、上記の方法に限定されず、シリカ源とアルミ源をアルカリ土類金属を含有する化合物の水性溶液の中に添加してもよい。

【0021】

反応温度は通常 25℃～100℃であり、反応速度の観点から 25℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましい。またエネルギー負荷や反応容器の耐圧の観点から 100℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましい。

【0022】

また反応初期に急激なゲル生成反応により生成スラリーが増粘する。そこでスラリーの反応を助長するために強攪拌するのが好ましい。

【0023】

反応時間は特に限定されるものではないが、全仕込み成分添加終了後数分～60 分間、好ましくは 5～20 分間である。

【0024】

結晶化は反応後、攪拌下で熟成することにより進行させる。熟成温度は特に限

定されるものではないが結晶化速度の観点か 5 0℃以上が好ましく、8 0℃以上がより好ましい。また、エネルギー負荷や反応容器の耐圧の観点から 1 0 0℃以下が好ましい。熟成時間は特に限定されないが、生産性の観点から通常 1 ~ 3 0 0 分が好ましい。その際 X 線回折パターンの最強ピーク強度が最大となるか、またはカチオン交換容量が最高になるまで熟成することが好ましい。

【0 0 2 5】

本発明の製造方法により得られる微粒子ゼオライトの結晶形態は公知の結晶形を有しており、A 型、X 型、Y 型、P 型などが例示される。結晶形態は特に限定されるものではないが、カチオン交換能の観点から X 型や A 型が好ましく、A 型ゼオライトがより好ましい。これら生成する結晶相は単相でもよく、混合相でもよい。

【0 0 2 6】

熟成終了後はスラリーをろ過洗浄するか、あるいは酸で中和することにより、結晶化を終了させる。ろ過洗浄をする場合、洗浄液の pH が好ましくは 1 2 以下になるまで行うのが良い。また中和する場合、特に限定されることなく、硫酸、塩酸、硝酸、炭酸ガス、シュウ酸、クエン酸、酒石酸、フマル酸などを用いることが出来るが、装置腐食やコストの観点から硫酸や炭酸ガスが好ましい。スラリー pH は 7 ~ 1 2 に調整することが好ましい。

【0 0 2 7】

本発明の微粒子ゼオライトの平均一次粒子径は走査型電子顕微鏡 (SEM) による定方向接線径 (フェレー径) の平均値によって求められるが、カチオン交換速度の観点から 1 . 5 μm 以下が好ましく、1 . 3 μm 以下がより好ましい。また、平均一次粒子径が小さ過ぎると結晶性が低下したり、平均凝集粒径が大きくなる点から 0 . 2 μm 以上が好ましく、0 . 5 μm 以上がより好ましい。なお、本明細書にいうカチオン交換速度とは、本発明の微粒子ゼオライトの 1 分間当たりの Ca イオンの交換容量を意味し、洗浄性能の点から 1 5 0 mg CaCO₃ / g 以上であることが好ましく、1 7 0 mg CaCO₃ / g 以上であることがより好ましい。

【0 0 2 8】

また本発明の微粒子ゼオライトの平均凝集粒径はレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置などにより測定されるが、その際の平均凝集粒径としては、微粒子ゼオライトの分散性、洗剤へ配合した際の衣服への沈着性の観点から $13\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $7\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0029】

更に本発明では平均一次粒子径 (μm) と平均凝集粒径 (μm) の積をとった値を分散パラメータと定義するが、この値が、好ましくは7以下、より好ましくは0.1～5のものがカチオン交換速度 $150\text{mgCaCO}_3/\text{g}$ 以上を有し、本発明の微粒子ゼオライトとして好適である。

【0030】

一方、カチオン交換容量とは、実施例で詳細に説明するように、本発明の微粒子ゼオライトの10分間当たりのCaイオン交換容量を意味し、この値が $180\text{mgCaCO}_3/\text{g}$ 以上のものが洗浄性能の点から好適であり、 $200\text{mgCaCO}_3/\text{g}$ 以上のものがより好ましい。

【0031】

本発明の微粒子ゼオライトは製紙用充填剤、樹脂充填剤、水処理剤、洗剤用ビルダー、酸素窒素分離剤、園芸用土質改良剤、研磨剤等に好適に用いられるが、特に洗剤用のビルダーとして好適に用いられる。

【0032】

【実施例】

実施例および比較例における測定値は次に示す方法により測定した。なお、「%」は「重量%」を表す。また各表中、カチオン交換速度およびカチオン交換容量の単位を簡単に「 mg/g 」と表示した。

【0033】

(1) カチオン交換速度

100ml ビーカーに試料を無水物換算で0.04g 精秤し、塩化カルシウム水溶液 (CaCO_3 にして100ppm) 100ml 中に加え、20℃で1分間攪拌した後、 $0.2\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過を行った。そのろ液10ml を取ってろ液中のCa量をEDTA滴定により測定し、1分間で試料1g当

たりがイオン交換したCa量 (CaCO_3 量換算) をカチオン交換速度として求めた。

【0034】

(2) カチオン交換容量

100ml ビーカーに試料を無水物換算で0.04g 精秤し、塩化カルシウム水溶液 (CaCO_3 にして100ppm) 100ml 中に加え、20℃で10分間攪拌した後、0.2μmのメンブランフィルターでろ過を行った。そのろ液10ml を取ってろ液中のCa量をEDTA滴定により測定し、10分間で試料1g 当たりがイオン交換したCa量 (CaCO_3 量換算) をカチオン交換容量として求めた。

【0035】

(3) 平均一次粒子径

電解放射型高分解能走査型電子顕微鏡 (FE-SEM、日立製作所製S-400) により撮影したSEM写真をもとに、デジタイザー (グラフティック製、デジタイザーKW3300) により、平均一次粒子径 (50個以上の平均値) を測定した。

【0036】

(4) 平均凝集粒径

レーザー回折/散乱式粒度分布装置 (堀場製作所製LA-700) を用い、試料をイオン交換水を分散媒として超音波で1分間分散させた後の粒度分布を測定し、得られたメジアン径を平均凝集粒径とした。

【0037】

(5) 結晶形態

X線回折装置 (株式会社リガク製、モデルRAD-200) を用いて、CuK α 線、40KV、120mAの条件でX線回折パターンを測定し、定性した。

【0038】

実施例1

2リットルのステンレス製セパラブルフラスコに48%NaOHを1297.2g 添加し、ついで水酸化アルミニウム1000g (純度99%) を攪拌しながら

ら添加した。その後昇温し 120℃ で 1 時間加熱したのち冷却し、アルミン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} : 21.01\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : 28.18\%$) を得た。

【0039】

上記手法で得られたアルミン酸ナトリウム 320 g を 2 リットルステンレス製セパラブルフラスコ (内径 12 cm) に入れ、ついで 48% NaOH を 316.1 g 添加し、アルミ源とした。

【0040】

次に 3 号水ガラス ($\text{Na}_2\text{O} : 9.68\%$ 、 $\text{SiO}_2 : 29.83\%$) 355.6 g を別の 2 リットルステンレス製セパラブルフラスコに入れ、そこに予めイオン交換水 818.2 g に無水塩化カルシウム 1.96 g を混合し調製した塩化カルシウム水溶液を攪拌しながら添加し、この溶液をアルカリ土類金属を含有したシリカ源とした。

【0041】

上記アルミ源を羽根径 11 cm の攪拌羽根で 300 rpm で攪拌しながら 50℃ に昇温した。また、シリカ源も同様に 50℃ に昇温した。両原料が 50℃ になったところで、ローラーポンプを用いてアルミ源の中にシリカ源を 5 分間にわたって滴下して添加した。滴下終了後 10 分間 50℃ ～ 60℃ の温度に保持し、次に 80℃ まで昇温した。その後 1.5 時間 80℃ の状態で攪拌しながら熟成を行った。なお、反応時の固形分濃度は 23% であった。

【0042】

得られたスラリーを、ろ液の pH が 11.4 になるまでろ過水洗した。そして、100℃ で 13 時間乾燥し、ゼオライトの粉末を得た。

【0043】

得られたゼオライトの組成は無水物で $1.09\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.05\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.02\text{CaO}$ ($x=1.09$ 、 $y=2.05$ 、 $z=0.02$) であった。また、X 線回折パターンから結晶形は ASTM No. 38-241 に帰属される A 型ゼオライトであった。

【0044】

また平均一次粒子径は $0.87\mu\text{m}$ 、カチオン交換速度は 184mgCaCO

$3 / g$ 、カチオン交換容量は $219 \text{ mg CaCO}_3 / g$ である、カチオン交換能に優れる微粒子ゼオライトであった。さらに平均凝集粒径は $4.2 \mu\text{m}$ で平均一次粒子径と平均凝集粒径の積で定義される分散パラメータは 3.7 であった。

【0045】

実施例 2 ～ 6

実施例 1 と同様の手法でアルミ源を調製し、シリカ源として表 1 記載の仕込み量に基づき Ca 添加量の異なる水ガラス溶液を調製し、実施例 1 と同様の方法でゼオライトの合成を行った。その結果、表 2 に示すように、平均一次粒子径が $0.75 \sim 1.3 \mu\text{m}$ の微粒子 A 型ゼオライトが得られた。

【0046】

比較例 1

実施例 1 と同様の方法でゼオライトの合成を行ったが、その際にアルカリ土類金属を添加せずに表 1 に基づく仕込み組成で合成を行った。その結果、表 2 に示すようにアルカリ土類金属を添加しない場合、平均一次粒子径が 1.8 と大きく、カチオン交換速度も $130 \text{ mg CaCO}_3 / g$ と低いものであった。

【0047】

比較例 2

比較例 1 で合成したゼオライト 3.5 g を 333 mg/L の無水塩化カルシウム水溶液 1 L に添加し、10 分間攪拌した。その後、 $0.2 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターでろ過を行った後、1 L のイオン交換水で洗浄し、 100°C で 13 時間乾燥した。得られたゼオライトは表 2 の生成物の組成に示したように Ca がイオン置換されているが、それにより平均一次粒子径の変化は認められなかった。

【0048】

【表 1】

	仕込み量 (g)						仕込み組成 (モル比)			
	7N硝酸トリウム	48%NaOH	3号水ガラス	イオン交換水	無水塩化カルシウム		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	CaO/Al ₂ O ₃	固形分濃度(%)
実施例 2	320	316.1	355.6	815.7	0.49		2	4	0.005	23
実施例 3	↑	↑	↑	818.2	0.98		↑	↑	0.01	↑
実施例 4	↑	↑	↑	819.8	2.94		↑	↑	0.03	↑
実施例 5	↑	↑	↑	823.1	4.91		↑	↑	0.05	↑
実施例 6	↑	↑	↑	828.1	7.85		↑	↑	0.08	↑
比較例 1	↑	↑	↑	814.8	0		↑	↑	0	↑

【0049】

【表 2】

	生成物組成 (無水物)				ナトリウム交換能 (mg/g)		平均一次 粒子径 (μm)	平 均 凝集粒径 (μm)	分 散 係数	結晶形態
	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	ナトリウム交換速度	ナトリウム交換容量				
実施例 2	2.08	1.09	1.0	0.005	152	215	1.3	4.8	6.2	A型ゼライト
実施例 3	2.07	1.10	1.0	0.010	170	220	1.05	4.5	4.7	A型ゼライト
実施例 4	2.05	1.05	1.0	0.030	165	210	0.75	3.4	2.6	A型ゼライト
実施例 5	1.98	1.06	1.0	0.050	160	200	0.8	3.4	2.7	A型ゼライト
実施例 6	2.01	1.02	1.0	0.080	155	185	0.85	3.3	2.8	A型ゼライト
比較例 1	2.09	1.07	1.0	0	130	206	1.8	5.1	9.2	A型ゼライト
比較例 2	2.09	1.01	1.0	0.027	114	197	1.8	5.1	9.2	A型ゼライト

【0050】

実施例 7

実施例 1 と同量のアルミ源とシリカ源を用意し、シリカ源の添加時間を 2 0 分にする以外は同一の反応方法でゼオライトの合成を行った（表 3）。その結果、表 4 に示されるように平均凝集粒径がやや大きくはなるものの、カチオン交換速度に優れる微粒子 A 型ゼオライトが得られた。

【0 0 5 1】

実施例 8

実施例 7 と同様の方法でゼオライトの合成を行ったが、添加するアルカリ土類金属塩を無水塩化マグネシウムとした（表 3）。その結果表 4 のように実施例 7 で得られた微粒子 A 型ゼオライトと同様のものが得られた。

【0 0 5 2】

比較例 3

実施例 7 と同様の方法でゼオライトの合成を行ったが、その際にアルカリ土類金属を添加せずに合成を行った（表 3）。その結果、表 4 に示されるように平均凝集粒径は $28.3 \mu\text{m}$ と大きくカチオン交換速度も $97 \text{ mg CaCO}_3 / \text{g}$ と低いものであった。

【0 0 5 3】

【表 3】

	仕込み量 (g)					仕込み組成 (モル比)					
	7N 塩酸 ナトリウム	48N NaOH	3 号水ガラス	イオン交換水	無水塩化 カルシウム	無水塩化 マグネシウム	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	固 形 分 濃度 (%)
実施例 7	320	316.1	355.6	818.2	1.96	0	2	4	0.02	0	23
実施例 8	↑	↑	↑	817.2	0	1.68	↑	↑	0	0.02	↑
比較例 3	↑	↑	↑	814.8	0	0	↑	↑	0	0	↑

【 0 0 5 4 】

【表 4】

	生成物組成（無水物）					カチオン交換能（mg/g）		平均一次 粒子径 （ μm ）	平 均 凝集粒径 （ μm ）	分 散 ポ ー ラ ー 	結晶形態
	SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	カチオン交換速度	カチオン交換容量				
実施例 7	2.11	1.06	1.0	0.021	0	187	218	0.9	6.9	6.2	A型サライト
実施例 8	2.07	1.10	1.0	0	0.02	172	210	0.95	7.2	6.8	A型サライト
比較例 3	2.05	1.03	1.0	0	0	97	215	2.1	28.3	59.4	A型サライト

【 0 0 5 5 】

実施例 9

仕込み組成のうち $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) を 3 にする以外は実施例 1 と同様の反応方法でゼオライトの合成を行った (表 5)。その結果、表 6 に示されるように平均一次粒子径は $1.3 \mu\text{m}$ と実施例 1 のものよりもやや大きくなるものの、分散パラメータが 4. 3 であり、その結果カチオン交換速度の高い A 型ゼオライトが得られた。

【 0 0 5 6 】

比較例 4

実施例 9 と同様の方法でゼオライトの合成を行ったが、その際にアルカリ土類金属を添加せずに合成を行った (表 5)。その結果、表 6 に示されるように平均一次粒子径が $2. 2 \mu\text{m}$ と大きくカチオン交換速度が $90 \text{mg CaCO}_3 / \text{g}$ と低いものであった。

【 0 0 5 7 】

【表 5】

	仕込み量 (g)					仕込み組成 (モル比)			
	アルミニウム酸トリウム	48%NaOH	3号水ガラス	イオン交換水	無水塩化カルシウム	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	CaO/Al ₂ O ₃	固形分濃度 (%)
実施例 9	320	168.8	355.6	727.2	1.96	2	3	0.02	23
比較例 4	↑	↑	↑	723.9	0	↑	↑	0	↑

【0058】

【表 6】

	生成物組成（無水物）				カチオン交換能（mg/g）		平均一次 粒子径 （ μm ）	平 均 凝集粒径 （ μm ）	分 散 パルチ ク	結晶形態
	SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	CaO	カチオン交換速度	カチオン交換容量				
実施例 9	2.02	1.15	1.0	0.019	180	215	1.3	3.3	4.3	A型ゼライト
比較例 4	2.05	1.05	1.0	0	90	198	2.2	16.2	35.6	A型ゼライト

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

本発明の微粒子ゼオライトの製造方法により、平均一次粒子径が微小でカチオン交換速度が速く、また平均凝集粒径が微小で分散性にも優れる結晶性アルミノ珪酸塩からなる微粒子ゼオライトが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

ゼオライトの合成をアルカリ土類金属を含有する化合物の存在下に行うことにより、平均一次粒子径が微小でカチオン交換速度が早く、かつ、平均凝集粒径が微小で分散性にも優れる結晶性アルミノ珪酸塩からなる微粒子ゼオライトの製造方法を提供すること。

【解決手段】

シリカ源とアルミ源を反応させてゼオライトを製造するに際し、アルカリ土類金属を含有する化合物の存在下に反応を行う、微粒子ゼオライトの製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)